



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 43 643 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 65 D 1/02**  
C 08 G 64/20  
B 29 C 49/04  
B 29 C 49/06

②1 Aktenzeichen: 199 43 643.6  
②2 Anmeldetag: 13. 9. 1999  
④3 Offenlegungstag: 15. 3. 2001

DE 199 43 643 A 1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Horn, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 41539 Dormagen, DE;  
Kühling, Steffen, Dipl.-Chem. Dr., 40670  
Meerbusch, DE; Hufen, Ralf, 47239 Duisburg, DE;  
Lanze, Rolf, Dipl.-Ing., 47804 Krefeld, DE; Prein,  
Michael, Dipl.-Chem. Dr., 47802 Krefeld, DE;  
Neumann, Rainer, Dipl.-Chem. Dr., 47803 Krefeld,  
DE; Kauth, Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 47803  
Krefeld, DE; Heydenreich, Frieder, Dipl.-Chem. Dr.,  
40593 Düsseldorf, DE; Osselaer, Tony van, Dr.,  
47800 Krefeld, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Behälter aus Polycarbonat

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft Behälter aus Polycarbonat, wobei das Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren hergestellt wird und die hierbei eingesetzte wäßrige Lösung eines Alkalisalzes eines Bisphenols einen Gehalt an gelöstem Sauerstoff von weniger als 150 ppb aufweist, deren Herstellung und deren Verwendung.

DE 199 43 643 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Behälter aus Polycarbonat, deren Herstellung und deren Verwendung.

Die Herstellung von Behältern aus Polycarbonatformmassen ist bekannt. Die Behälter zeigen jedoch Unterschiede in  
5 Yellowness-Index (YT) und Transmission.

Die Herstellung von Polycarbonaten kann nach dem sogenannten Phasengrenzflächenverfahren erfolgen. Dabei werden Dihydroxydiarylkane in Form ihrer Alkalisalze in wässriger Lösung mit Phosgen in heterogener Phase in Gegenwart von anorganischen Basen wie Natronlauge und einem organischen Lösungsmittel, in dem das Produkt Polycarbonat  
10 gut löslich ist, umgesetzt.

Weitere Einzelheiten zum Phasengrenzflächen-Prozeß sind in "Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, offenbart.

Die DE-A 41 29 545 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Suspensionen von Bisphenolaten. Diese können im Phasengrenzflächenverfahren zur Herstellung von Polycarbonat eingesetzt werden.

Behälter hergestellt aus aus Polycarbonat finden beispielsweise Verwendung als Wasserflaschen. Aus ästhetischen  
15 Gründen ist es wünschenswert, Wasserflaschen herzustellen mit kleinem Yellowness-Index (YT) und hoher Transmission. Dies ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Behälter aus Polycarbonat mit verbesserter Lichttransmission, niedrigerem Gelbwert (auch Yellowness-Index genannt) und verbesserten mechanischen Eigenschaften. Diese vorteilhaften Eigenschaften können realisiert werden, wenn bei der Herstellung des Polycarbonates sauerstoffarme wässrige Lösungen von Alkali-  
20 salzen von Bisphenolen eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Behälter aus Polycarbonat, wobei das Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren hergestellt wird und die hierbei eingesetzte wässrige Lösung eines Alkalisalzes eines Bisphenols einen Gehalt an gelöstem Sauerstoff von weniger als 150 ppb, bevorzugt weniger als 100 ppb; besonders bevorzugt weniger als 50 ppb, aufweist.

Die erfindungsgemäße Herstellung des Polycarbonates erfolgt so, daß die anderen Rohstoffe außer der wässrigen Lösung des Alkalisalzes des Bisphenols keine nennenswerte Menge Sauerstoff enthalten. Die Herstellung erfolgt im übrigen unter Ausschluß von Sauerstoff, wie dies beispielsweise in DE-A 42 27 272 beschrieben ist.

Beispielsweise sind in einer Reaktionskessel und Rohrreaktor umfassenden Konfigurationsschleife die Umpumpschleife und die Rohrreaktoren geflutet und der Reaktionskessel mit Stickstoff überlagert, so daß Sauerstoffausschluß gewährleistet ist.  
30

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Herstellung der Behälter nach dem Spritzblasverfahren oder nach dem Extrusionsblasverfahren.

Beim Spritzblasverfahren handelt es sich um eine Kombination aus Spritzgießen und Blasformen.

Das Verfahren läuft in drei Stufen ab:

- 35 – Spritzgießen des Vorformlings im plastischen Temperaturbereich des Polycarbonates
- Aufblasen des Vorformlings im thermoplastischen Bereich des Polycarbonates (der Kern des Spritzgießwerkzeugs ist gleichzeitig Blasdorn)
- Abstreifen des Hohlkörpers und gegebenenfalls Kühlen des Blasdorns mit Luft

(vgl. Anders, S., Kaminski, A., Kappenstein, R., "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 223 bis 225).

Im Extrusionsblasformverfahren wird in der Regel mit einem Einwellenextruder das Granulat aufgeschmolzen und durch eine Düse zu einem frei stehenden Schlauch geformt, der anschließend von einer Blasform umschlossen wird, die  
45 den Schlauch am unteren Ende zusammenquetscht. Innerhalb der Form wird der Schlauch aufgeblasen, so daß der Schlauch die gewünschte Formgebung erhält. Nach einer Kühlzeit wird die Form geöffnet und der Hohlkörper kann entnommen werden (vgl. Brinkschröder, F. J., "Polycarbonate" in Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser-Verlag, München, Wien 1992, Seiten 257 bis 264).

Für das Extrusionsblasverfahren ist es von Vorteil, ein besonders strukturviskoses Polycarbonat zu verwenden, damit  
50 eine hohe Schmelzestandfestigkeit gegeben ist. Verzweigte Polycarbonate sind besonders strukturviskos.

Bei der Herstellung des Polycarbonats für die erfindungsgemäßen Behälter werden wässrige Lösungen eines Alkalisalzes eines Bisphenols mit einem Gehalt an gelöstem Sauerstoff <150 ppb, bevorzugt <100 ppb, besonders bevorzugt <50 ppb eingesetzt, die durch Umsetzung von Bisphenolen mit einem Gehalt an gelöstem Sauerstoff <10 ppb mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxids mit einem Gehalt an gelöstem Sauerstoff <100 ppb unter Sauerstoffausschluß  
55 erhältlich sind.

Bevorzugte Alkalisalze sind die Natriumsalze der Bisphenole.

Erfindungsgemäß einsetzbare Bisphenole sind solche, die erhältlich sind durch Umsetzung von aromatischen Hydroxyverbindungen, die in p-Position nicht substituiert sind und keine Substituenten zweiter Ordnung wie Cyano-, Carboxy- oder Nitrogruppen enthalten, beispielsweise Phenol, o- und m-Kresol, 2,6-Dimethylphenol, o-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-6-tert.-Butylphenol, o-Cyclohexylphenol, o-Phenylphenol, o-Isopropylphenol, 2-Methyl-6-cyclopentylphenol, o- und m-Chlorphenol; 2,3,6-Trimethylphenol, bevorzugt Phenol, o- und m-Kresol, 2,6-Dimethylphenol, o-tert.-Butylphenol und o-Phenylphenol. Besonders bevorzugt sind Phenol, und Ketonen mit wenigstens einer aliphatischen Gruppe an der Carbonylfunktion, beispielsweise Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Diäthylketon, Acetophenon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Methyl-, Dimethyl- und Trimethylcyclohexanone, die auch geminale Methylgruppen aufweisen können, z. B. 3,3-Dimethyl-5-methylcyclohexanon (Hydroisophoron); ganz besonders  
65 bevorzugt ist Aceton, Acetophenon, Cyclohexanon und dessen Methylgruppen tragende Homologe. Am meisten bevorzugt ist Aceton. Durch intensive Stickstoffinertisierung beim Herstellungsprozeß wird sichergestellt, daß der Restgehalt an gelöstem Sauerstoff in den Bisphenolen weniger als 10 ppb beträgt.

Erfindungsgemäß einsetzbare Bisphenole sind außerdem: 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol; 1,3-Di-(2-(4-Hydroxyphenyl)-2-propyl)benzol und t,4-Di-(2-(4-Hydroxyphenyl)-2-propyl)benzol.

Besonders bevorzugte Bisphenole sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d. h. Bisphenol A) und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Bisphenole oder deren Mischungen werden bevorzugt unter Sauerstoffausschluß (Stickstoff-Inertisierung) mit wässriger Lösung eines Alkalihydroxids umgesetzt, die einen Gehalt an gelöstem Sauerstoff <100 ppb, bevorzugt <20 ppb aufweisen. Die Konzentration der Lösung eines Alkalihydroxids wird bevorzugt so gewählt, daß die Konzentration der resultierenden Lösung eines Alkalihydroxids möglichst nahe an der Löslichkeitsgrenze liegt, d. h. im Bereich von 15 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 16,5 bis 18,5 Gew.-%. Das Molverhältnis von Alkalihydroxid zu Bisphenol beträgt insbesondere 1,8 : 1 bis 2,5 : 1, bevorzugt 1,9 : 1 bis 2,4, besonders bevorzugt 2,0 : 1 bis 2,3 : 1. Das Bisphenol kann als Feststoff in der Lösung eines Alkalihydroxids gelöst werden. Bevorzugt wird es jedoch, wenn es, ohne den festen Zustand durchlaufen zu haben, direkt als Schmelze bei Temperaturen von 20°C bis 90°C, bevorzugt 30°C bis 70°C, der Lösung eines Alkalihydroxids zugesetzt wird.

Die zur Herstellung der wässrigen Lösung eines Alkalisalzes eines Bisphenols eingesetzte, nahezu sauerstofffreie wässrige Lösung eines Alkalihydroxids kann durch Elektrolyse hergestellt werden. Lagerung und Transport der Lösung eines Alkalihydroxids nach der Herstellung sollen unter Inertgas erfolgen. Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Konzentration der bei der Elektrolyse erhaltenen Lösung eines Alkalihydroxids in der Regel durch Verdünnen mit nahezu sauerstofffreiem vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) erniedrigt. Das VE-Wasser wird in im Prinzip bekannter Weise, z. B. katalytisch, durch Entgasen oder Strippen mit Inertgas von Sauerstoff befreit.

Die so erhaltenen wässrigen Lösung eines Alkalisalzes eines Bisphenols weisen besonders niedrige Farbzahlen auf, die naturgemäß auch abhängig sind von der Farbzahl des eingesetzten Bisphenols. Bei Verwendung eines Bisphenols mit einer Farbzahl <10 Hazen (ASTM D 1686) lassen sich Farbzahlen von <1,5 Hazen, bevorzugt <1,0 Hazen erzielen.

Die Polycarbonate können durch den Einsatz geringer Mengen Verzweiger bewußt und kontrolliert verzweigt werden. Einige geeignete Verzweiger sind: Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan; Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan; 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan; 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol; 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol; 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan; Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-orthoterephthalsäureester; Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan; Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan; a,a',a"-Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol; 2,4-Dihydroxybenzoesäure; Trimesinsäure; Cyanurchlorid; 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol; 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol und insbesondere: a,a',a"-Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol.

Die gegebenenfalls mitzuverwendenden 0,05 bis 2 mol%, bezogen auf eingesetzte Bisphenole, an Verzweigern bzw. Mischungen der Verzweiger, können mit den Bisphenolen zusammen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können Kettenabbrecher eingesetzt werden. Erfindungsgemäß eingesetzt werden als Kettenabbrecher bevorzugt Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol, Chlorphenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Phenol, 4-tert.-Butylphenol bzw. Cumylphenol.

Kettenabbrecher und Verzweiger können als getrennte Lösung oder aber auch zusammen mit dem Bisphenolat der Synthese zugesetzt werden. Wobei bei den Lösungen darauf zu achten ist, daß diese den gleichen erfindungsgemäß niedrigen Sauerstoffgehalt besitzen wie die wässrige Lösung eines Alkalisalzes eines Bisphenols.

Alle für die Synthese verwandten Einsatzstoffe und Lösungsmittel können aus ihrer Herstellung und Lagerung mit entsprechenden Verunreinigungen kontaminiert sein, wobei es das Ziel ist mit so sauberen Ausgangsstoffen wie möglich zu arbeiten.

Behälter im Sinne der vorliegenden Erfindung können zur Verpackung, zur Lagerung oder zum Transport von Flüssigkeiten, von Feststoffen oder von Gasen verwendet werden. Bevorzugt sind Behälter zur Verpackung, zur Lagerung oder zum Transport von Flüssigkeiten (Flüssigkeitsbehälter), besonders bevorzugt sind Behälter zur Verpackung, zur Lagerung oder zum Transport von Wasser (Wasserflaschen).

Behälter im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Wasserflaschen mit einem Volumen von 0,1 l bis 50 l, vorzugsweise 0,5 l bis 50 l, ganz besonders bevorzugt 1 l, 5 l, 12 l, und 20 l. Die Flaschen haben beispielsweise ein Leergewicht von 0,1 g bis 3000 g, vorzugsweise 50 g bis 2000 g und besonders bevorzugt sind Wasserflaschen mit Gewichten von 650 g bis 900 g. Die Wanddicken der Flaschen betragen 0,5 mm bis 5 mm, vorzugsweise 0,8 mm bis 4 mm. Wasserflaschen im Sinne der Erfindung sind Hohlkörper einer Länge von 5 mm bis 2000 mm, bevorzugt 100 mm bis 1000 mm. Die Wasserflaschen haben beispielsweise einen Maximalumfang von 10 mm bis 250 mm, vorzugsweise von 50 mm bis 150 mm und ganz besonders bevorzugt von 70 bis 90 mm. Wasserflaschen im Sinne der Erfindung sind z. B. Hohlkörper mit einem Flaschenhals einer Länge von 1 mm bis 500 mm, vorzugsweise von 10 mm bis 250 mm, besonders bevorzugt von 50 mm bis 100 mm und ganz besonders bevorzugt von 70 bis 80 mm. Die Wanddicke des Flaschenhalses variiert z. B. zwischen 0,5 mm bis 10 mm, bevorzugt von 1 mm bis 10 mm und ganz besonders bevorzugt von 5 mm bis 7 mm. Der Durchmesser des Flaschenhalses variiert z. B. zwischen 5 mm und 200 mm, bevorzugt sind 10 mm bis 100 mm und ganz besonders bevorzugt sind 45 mm bis 75 mm.

Der Flaschenboden der erfindungsgemäßen Wasserflaschen hat z. B. einen Durchmesser von 10 mm bis 250 mm vorzugsweise 50 mm bis 150 mm und ganz besonders bevorzugt 70 bis 90 mm. Wasserflaschen im Sinne der Erfindung sind Hohlkörper jeder beliebiger geometrischen Form, d. h. runde, ovale oder mehreckige und oder kantige mit 3 bis 12 Seiten. Bevorzugt sind runde, ovale und hexagonale Formen. Das Design der Flaschen kann auf jeder beliebigen Oberflächenstruktur basieren. Die Oberflächenstrukturen sind vorzugsweise glatt oder verrippt. Die erfindungsgemäßen Flaschen können auch eine oder mehrere verschiedenen Oberflächenstrukturen aufweisen. Oberflächenstrukturen bestehend aus Rippen und/oder Sicken können um den Umfang der Flasche laufen mit einem beliebigen Abstand oder mehreren voneinander verschiedenen beliebigen Abständen. Die Oberflächenstrukturen der erfindungsgemäßen Flaschen können aufgeraute und oder integrierte Strukturen, Symbole, Ornamente, Wappen, Firmenzeichen, Warenzeichen, Namens-

- züge, Herstellerangaben, Werkstoffkennzeichnungen und oder Volumenangaben aufweisen. Die erfindungsgemäßen Flaschen können eine beliebige Anzahl von Griffen aufweisen, die sich seitlich, oben und oder unten befinden. Die Griffe können außenstehend und oder integriert in die Flaschenkontur sein. Die Griffe können klappbar oder feststehend sein. Die Griffe können jede beliebige Kontur aufweisen, d. h. oval, rund oder mehreckig/-kantig. Die Griffe weisen z. B. eine
- 5 Länge von 0,1 mm bis 180 mm, vorzugsweise von 20 mm bis 120 mm auf.

#### Beispiele

- 10 In den nachfolgenden Beispielen erfolgte die Bestimmung der Farbzahlen nach ASTM D 1686 durch Messung der Absorption bis 400 nm bei einer Durchstrahlungsstrecke von 50 cm.

Zur farbmétrischen Charakterisierung wurden die Polycarbonatplatten ( $60 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$ ), hergestellt nach dem Extrusions- und Spritzgußverfahren, mit dem Spektralphotometer Spektra Flash SF500 der Fa. Data Color vermessen. Die Transmissionsmessung wurde bei polychromatischer Probenbeleuchtung mit der Meßgeometrie D/0 für die Normallichtart C/2 nach DIN 5033 durchgeführt.

15

#### Beispiel 1

- 20 Zur Herstellung von 1,022 t/h einer 15%igen wässrigen Natriumbisphenolatlösung wurden 867,5 kg/h 6,5%ige wässrige Natriumhydroxidlösung und 154,5 kg/h BPA-Schmelze kontinuierlich zusammengebracht. Der gesamte Prozeß war mit Stickstoff inertisiert. Die 6,5%ige wässrige Natriumhydroxidlösung wies einen Sauerstoffgehalt von 10 ppb auf. Die Hazen-Farbzahl der resultierenden 15%igen wässrigen Natriumbisphenolatlösung betrug 0,5 Hazen. Diese Natriumbisphenolatlösung wurde zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenprozeß eingesetzt.

#### Vergleichsbeispiel 1

- 25 Zur Herstellung von 1,022 t/h einer 15%igen wässrigen Natriumbisphenolatlösung wurden 867,5 kg/h 6,5%ige wässrige Natriumhydroxidlösung und 154,5 kg/h BPA-Schmelze kontinuierlich zusammengebracht. Der gesamte Prozeß war mit Stickstoff inertisiert. Die 6,5%ige wässrige Natriumhydroxidlösung wies einen Sauerstoffgehalt von 250 ppb auf. Die Hazen-Farbzahl der resultierenden 15%igen wässrigen Natriumbisphenolatlösung betrug 2 Hazen. Diese Natriumbisphenolatlösung wurde zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenprozeß eingesetzt.

30

#### Beispiel 2

- 35 Aus der in Beispiel 1 erhaltenen Natriumbisphenolatlösung wurde ein Polycarbonat mit Phenol-Endgruppen, einem Schmelzindex (MFR) von 3 (nach ISO 1133 gemessen) und einem Verzweiger-Gehalt von 0,3 mol% Isatinbiskresol hergestellt. Dieses Polycarbonat wurde auf Extrusionsblasformanlage zu einer Wasserflasche mit einem Volumen von 5 Gallonen verarbeitet. Die Wasserflaschen wurden anschließend visuell bezüglich Farbe und Transmission bewertet (siehe Tabelle 1).

40

#### Vergleichsbeispiel 2

- 45 Aus der in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Natriumbisphenolatlösung wurde ein Polycarbonat mit Phenol-Endgruppen, einem Schmelzindex (MFR) von 3 (nach ISO 1133 gemessen) und einem Verzweiger-Gehalt von 0,3 mol% Isatinbiskresol hergestellt. Dieses Polycarbonat wurde auf der gleichen Anlage und unter gleichen Bedingungen wie Beispiel 2 mit einem Volumen von 5 Gallonen Wasserflaschen verarbeitet. Die Wasserflaschen wurden anschließend visuell bezüglich Farbe und Transmission bewertet (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

50

	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 2
Farbe	gelber als Beispiel 2	blauer als Vergleich
55 Transmission	geringer als Beispiel 2	transparenter als Vergleich

#### Beispiel 3

60

Aus der in Beispiel 1 erhaltenen Natriumbisphenolatlösung wurde ein Polycarbonat mit Phenol-Endgruppen, einem Schmelzindex (MFR) von 3 (nach ISO 1133 gemessen) und einem Verzweiger-Gehalt von 0,3 mol% Isatinbiskresol hergestellt. Dieses Polycarbonat wurde auf Extrusionsanlage zu Platten verarbeitet.

- 65 Die Extrusionsanlage war mit einer Schnecke der Länge 33D und einem Durchmesser von 75 mm mit Entgasung ausgerüstet. Die Masstemperatur betrug 260°C. Die Breitschlitzdüse war 600 mm breit. Aus den erhaltenen Platten wurden Farbmusterplättchen ( $60 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$ ) gesägt und anschließend einer farbmétrischen Messung unterzogen (Tabelle 2).

## Vergleichsbeispiel 3

Aus der in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Natriumbisphenolatlösung wurde ein Polycarbonat mit Phenol-Endgruppen, einem Schmelzindex (MFR) von 3 (nach ISO 1133 gemessen) und einem Verzweiger-Gehalt von 0,3 mol% Isatinbiskresol hergestellt. Dieses Polycarbonat wurde auf Extrusionsanlage zu Platten verarbeitet. Aus den erhaltenen Platten wurden Farbmusterplättchen ( $60 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$ ) gesägt und anschließend einer farbmtrischen Messung unterzogen (Tabelle 2). 5

Tabelle 2

	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 3	$\Delta$
260°C			
Yellow Index	-30,39	-29,80	-0,59
Transmission	65,40	69,16	-3,76

## Beispiel 4

Aus der in Beispiel 1 erhaltenen Natriumbisphenolatlösung wurde ein Polycarbonat mit Phenol-Endgruppen, einem Schmelzindex (MFR) von 3 (nach ISO 1133 gemessen) und einem Verzweiger-Gehalt von 0,3 mol% Isatinbiskresol hergestellt. Dieses Polycarbonat wurde auf Spritzgußmaschine der Firma Arburg mit der Bezeichnung 270-210-25 mm bei einer Massetemperatur zwischen 280 und 340°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ), einer Werkzeugtemperatur von 90°C ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ), einer Einspritzgeschwindigkeit von 40 mm/s und einer Zykluszeit von 43 s zu Platten ( $60 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$ ) verarbeitet. Die erhaltenen Platten wurden anschließend einer farbmtrischen Messung unterzogen (Tabelle 3). 30

## Vergleichsbeispiel 4

Aus der in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Natriumbisphenolatlösung wurde ein Polycarbonat mit Phenol-Endgruppen, einem Schmelzindex (MFR) von 3 (nach ISO 1133 gemessen) und einem Verzweiger-Gehalt von 0,3 mol% Isatinbiskresol hergestellt. Dieses Polycarbonat wurde auf Spritzgußmaschine der Firma Arburg mit der Bezeichnung 270-210-25 mm unter den gleichen Verarbeitungsbedingungen wie bei Beispiel 4 zu Platten ( $60 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$ ) verarbeitet. Die erhaltenen Platten wurden anschließend einer farbmtrischen Messung unterzogen (Tabelle 3). 40

Tabelle 3

	Vergleichsbeispiel	Beispiel 1	Δ	
5	280°C			
	Yellowness Index	-30,46	-29,95	0,51
10	Transmission	65,55	69,32	3,77
	300°C			
15	Yellowness Index	-30,45	-30,00	0,45
	Transmission	65,46	69,36	3,90
20	320°C			
	Yellowness Index	-30,81	-29,94	0,87
25	Transmission	65,72	69,41	3,69
	340°C			
30	Yellowness Index	-30,83	-29,92	0,91
	Transmission	65,87	69,38	3,51

35 Die Beispiele zeigen die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Behälter.

40

45

50

55

60

65

Source  
Translated  
DE 199,43,643

**Polycarbonate containers**

The present invention relates to polycarbonate containers, the production and use thereof.

5

The production of containers from polycarbonate moulding compositions is known. However, the containers exhibit differences in Yellowness Index (YI) and transmission.

10

Polycarbonates may be produced by the so-called phase interface process. In said process, dihydroxydiarylalkanes are reacted in the form of their alkali salts in aqueous solution with phosgene in the heterogeneous phase in the presence of inorganic bases such as sodium hydroxide solution and an organic solvent, in which the product polycarbonate is readily soluble.

15

More details relating to the phase interface process are disclosed in Schnell, *"Chemistry and Physics of Polycarbonates"*, Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964.

20

DE-A 4 129 545 describes a process for producing suspensions of bisphenolates. These may be used in the phase interface process to produce polycarbonate.

25

Containers made from polycarbonate are used as water bottles, for example. For aesthetic reasons, it is desirable to produce water bottles with a low Yellowness Index (YI) and high transmission. This is the object of the present invention.

30

This object is achieved by polycarbonate containers with improved light transmission, lower Yellowness Index and improved mechanical properties. These advantageous properties may be achieved if low-oxygen aqueous solutions of alkali salts of bisphenols are used in the production of the polycarbonate.

The present invention thus provides polycarbonate containers, wherein the polycarbonate is produced by the phase interface process and the aqueous solution of

- 2 -

an alkali salt of a bisphenol used therein has a content of dissolved oxygen of less than 150 ppb, preferably less than 100 ppb, particularly preferably less than 50 ppb.

5 The polycarbonate is produced according to the invention in that the other raw materials apart from the aqueous solution of the alkali salt of bisphenol do not contain a noteworthy amount of oxygen. In addition, production is performed with the exclusion of oxygen, as described for example in DE-A 4 227 272.

10 For example, in a reaction vessel and tubular reactor configuration, the forced circulation loop and the tubular reactors are flooded and the reaction vessel is blanketed with nitrogen, so as to ensure the exclusion of oxygen.

In addition, the present invention provides the production of containers by injection blow moulding or extrusion blow moulding.

15 Injection blow moulding consists of a combination of injection moulding and blow moulding.

The process proceeds in three stages:

- 20
- injection moulding of the parison in the plastic temperature range of the polycarbonate
  - inflation of the parison in the thermoplastic range of the polycarbonate (the
  - 25 core of the injection mould is simultaneously the blowing mandrel)
  - stripping of the blow moulding and optionally air-cooling of the blowing mandrel

30 (c.f. S. Anders, A. Kaminski, R. Kappenstein, "Polycarbonate" in Becker/Braun *Kunststoff-Handbuch*, Vol. 3/1, *Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Cellulose-ester*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 1992, pages 223 to 225).



In extrusion blow moulding, the pellets are generally melted using a single-screw extruder and moulded by a die to produce a self-supporting tube, which is then surrounded by a blow mould, which pinches the tube at its bottom end. Inside the  
5 mould, the tube is inflated, such that the tube is provided with the desired shape. After a period of cooling, the mould is opened and the moulding may be removed (c.f. F. J. Brinkschröder, "Polycarbonate" in Becker/Braun *Kunststoff-Handbuch*, Vol. 3/1, *Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 1992, pages 257 to 264.

10

For extrusion blow moulding it is advantageous to use a particularly pseudoplastic polycarbonate, so that a high level of melt stability is provided. Branched polycarbonates are particularly pseudoplastic.

15 To produce the polycarbonate for the containers according to the invention, aqueous solutions of an alkali salt of a bisphenol with a content of dissolved oxygen <150 ppb, preferably <100 ppb, particularly preferably <50 ppb are used, which may be obtained by reacting bisphenols with a dissolved oxygen content <10 ppb with an aqueous alkali hydroxide solution with a dissolved oxygen content <100 ppb under oxygen  
20 exclusion.

Preferred alkali salts are the sodium salts of bisphenols.

25 Bisphenols which may be used according to the invention are those which may be obtained by reacting aromatic hydroxy compounds which are not substituted in the p position and do not contain any second order substituents, such as cyano, carboxy or nitro groups, for example phenol, o- and m-cresol, 2,6-dimethylphenol, o-tert.-butylphenol, 2-methyl-6-tert.-butylphenol, o-cyclohexylphenol, o-phenylphenol, o-isopropylphenol, 2-methyl-6-cyclopentylphenol, o- and m-chlorophenol, 2,3,6-trimethylphenol, preferably phenol, o- and m-cresol, 2,6-dimethylphenol, o-tert.-  
30 butylphenol and o-phenylphenol. Phenol and ketones with at least one aliphatic group on the carbonyl function are particularly preferred, for example acetone, methyl ethyl

ketone, methyl propyl ketone, methyl isopropyl ketone, diethyl ketone, acetophenone, cyclohexanone, cyclopentanone, methyl-, dimethyl- and trimethylcyclohexanones, which may also comprise geminal methyl groups, e.g. 3,3-dimethyl-5-methylcyclohexanone (hydroisophorone). Acetone, acetophenone, cyclohexanone and the homologues thereof bearing methyl groups are very particularly preferred. Acetone is the most preferable. By providing an inert nitrogen atmosphere throughout the production process, it is ensured that the residual content of dissolved oxygen in the bisphenols is less than 10 ppb.

10 Bisphenols which may be used according to the invention are, additionally: 3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol; 1,3-di-(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)-benzene and 1,4-di-(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)benzene.

15 Bisphenols which are particularly preferred are 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (i.e. bisphenol A) and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane.

The bisphenols or the mixtures thereof are preferably reacted, with the exclusion of oxygen (e.g. by providing an inert nitrogen atmosphere), with aqueous alkali hydroxide solution having a dissolved oxygen content <100 ppb, preferably <20 ppb.

20 The concentration of alkali hydroxide solution is preferably such that the concentration of the resultant solution of an alkali hydroxide is as close as possible to the solubility limit, i.e. in the range of from 15 to 20 wt.%, preferably 16.5 to 18.5 wt.%. The molar ratio of alkali hydroxide to bisphenol is in particular from 1.8:1 to 2.5:1, preferably 1.9:1 to 2.4:1, particularly preferably 2.0:1 to 2.3:1. The bisphenol

25 may be dissolved as a solid in the alkali hydroxide solution. However, it is preferable for it to be added to the alkali hydroxide solution directly as a melt at temperatures of from 20°C to 90°C, preferably 30°C to 70°C, without its having to pass through the solid state.

30 The virtually oxygen-free aqueous alkali hydroxide solution used to produce the aqueous solution of an alkali salt of a bisphenol may be produced by electrolysis. After production, the alkali hydroxide solution should be stored and transported under

inert gas. For use in the process according to the invention, the concentration of alkali hydroxide solution obtained during electrolysis is generally reduced by dilution with virtually oxygen-free, fully deionised water. Oxygen is removed from the fully deionised water in a manner known in principle, e.g. catalytically, by degassing or by inert gas stripping.

The aqueous solution thus obtained of an alkali salt of a bisphenol exhibit particularly low colour indexes, which are naturally also dependent on the colour index of the bisphenol used. If a bisphenol is used which has a colour index <10 Hazen (ASTM D 1686), colour indexes of <1.5 Hazen, preferably <1.0 Hazen may be achieved.

The polycarbonates may be branched deliberately and in a controlled manner by the use of small amounts of branching agent. Examples of suitable branching agents are: phloroglucinol, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-2-heptene; 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)heptane; 1,3,5-tri-(4-hydroxyphenyl)benzene; 1,1,1-tri-(4-hydroxyphenyl)ethane; tri-(4-hydroxyphenyl)phenylmethane; 2,2-bis-[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propane; 2,4-bis(4-hydroxyphenylisopropyl)phenol; 2,6-bis(2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol; 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propane; hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenyl)orthoterephthalic acid ester; tetra-(4-hydroxyphenyl)methane; tetra-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenoxy)methane);  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzene; 2,4-dihydroxybenzoic acid; trimesic acid; cyanuric chloride; 3,3-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindole; 1,4-bis(4',4''-dihydroxytriphenyl)methyl)benzene and in particular  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzene.

The branching agents or mixtures of branching agents which may optionally also be used, in an amount of 0.05 to 2 mol-% relative to the bisphenols used, may be introduced together with the bisphenols.

30

Chain terminators may be used according to the invention. The chain terminators used according to the invention are preferably phenols such as phenol, alkylphenols such as

cresol and 4-tert.-butylphenol, chlorophenol, bromophenol, cumylphenol or mixtures thereof. Phenol, 4-tert.-butylphenol or cumylphenol are particularly preferred.

5 Chain terminators and branching agents may be added to the reaction mixture as a separate solution or together with the bisphenolate, wherein care must be taken to ensure that the solutions have the same low oxygen content according to the invention as the aqueous solution of an alkali salt of a bisphenol.

10 All the feed materials and solvents used for synthesis may be contaminated with impurities from the production and storage thereof, wherein the aim is to work with starting materials which are as clean as possible.

For the purposes of the present invention, containers may be used for packaging, storage or transportation of liquids, solids or gases. Containers are preferably used for  
15 packaging, storage or transportation of liquids (liquid containers) and are particularly preferably used for packaging, storage or transportation of water (water bottles).

For the purposes of the invention, containers are, for example, water bottles having a volume of from 0.1 l to 50 l, preferably 0.5 l to 50 l, very particularly preferably = 3.8  
20 l (1 gallon), 7.6 l (2 gallons), 11.4 l (3 gallons), 15.1 l (4 gallons) and 18.9 l (5 gallons). The bottles have an empty weight, for example, of from 0.1 g to 3000 g and preferably 50 g to 2000 g, water bottles having weights of from 650 g to 900 g being particularly preferred. The wall thicknesses of the bottles are from 0.5 mm to 5 mm, preferably 0.8 mm to 4 mm. For the purposes of the invention, water bottles are blow  
25 mouldings of a length of from 5 mm to 2000 mm, preferably 100 mm to 1000 mm. The water bottles have a maximum circumference of from 10 mm to 250 mm for example, preferably 50 mm to 150 mm and very particularly preferably 70 to 90 mm. For the purposes of the invention, water bottles are, for example, blow mouldings with a bottle neck of a length of from 1 mm to 500 mm, preferably 10 mm to 250 mm,  
30 particularly preferably 50 mm to 100 mm and very particularly preferably 70 to 80 mm. The wall thickness of the bottle neck varies, for example, between 0.5 mm and 10 mm, preferably 1 mm and 10 mm and very particularly preferably 2 mm and 7

mm. The diameter of the bottle neck varies, for example, between 5 mm and 200 mm, 10 mm to 100 mm being preferred and 45 mm to 75 mm being very particularly preferred.

- 5 The bottoms of the water bottles according to the invention have diameters of, for example, from 10 mm to 250 mm, preferably 50 mm to 150 mm and very particularly preferably 70 to 90 mm. For the purposes of the invention, water bottles are blow mouldings of any desired geometric shape, i.e. round, oval or polygonal and/or angular, having 3 to 12 sides. Round, oval and hexagonal shapes are preferred. The  
10 design of the bottles may be based on any desired surface texture. The surface textures are preferably smooth or ribbed. The bottles according to the invention may also comprise one or more different surface textures. Surface textures consisting of ribs and/or beads may extend around the circumference of the bottle with any desired spacing or with several different spacings. The surface textures of the bottles  
15 according to the invention may comprise roughened and/or incorporated textures, symbols, decorations, coats of arms, company names, trademarks, monograms, producer details, descriptions of materials and/or volume indications. The bottles according to the invention may comprise any desired number of handles, which may be arranged at the side, top and/or bottom. The handles may be external and/or  
20 incorporated into the bottle contour. The handles may be foldable or fixed. The handles may have any desired contour, i.e. they may be oval, round and/or polygonal/angular. The handles exhibit a length of from 0.1 mm to 180 mm, for example, preferably from 20 mm to 120 mm.

### **Examples**

In the following Examples, the colour indexes were determined according to ASTM D 1686 by measuring absorption up to 400 nm over an irradiation length of 50 cm.

5

For the purpose of colorimetric characterisation, the polycarbonate sheets (60x40x4mm<sup>3</sup>) produced by extrusion and injection moulding were measured using the Data Color spectrophotometer Spektra Flash SF-500. Transmission measurement was performed according to DIN 5033 using polychromatic sample illumination with the measuring geometry D/0 for normal illuminant C/2.

10

#### **Example 1**

To produce 1.022 t/h of a 15 % aqueous sodium bisphenolate solution, 867.5 kg/h of a 6.5 % aqueous sodium hydroxide solution and 154.5 kg/h of BPA melt were combined continuously. The entire process was performed under an inert atmosphere of nitrogen. The 6.5 % aqueous sodium hydroxide solution comprised an oxygen content of 10 ppb. The Hazen colour index of the resultant 15 % aqueous sodium bisphenolate solution amounted to 0.5 Hazen. This sodium bisphenolate solution was used to produce polycarbonate by the phase interface process.

20

#### **Comparative Example 1**

To produce 1.022 t/h of a 15 % aqueous sodium bisphenolate solution, 867.5 kg/h of a 6.5 % aqueous sodium hydroxide solution and 154.5 kg/h of BPA melt were combined continuously. The entire process was performed under an inert atmosphere of nitrogen. The 6.5 % aqueous sodium hydroxide solution comprised an oxygen content of 250 ppb. The Hazen colour index of the resultant 15 % aqueous sodium bisphenolate solution amounted to 2 Hazen. This sodium bisphenolate solution was used to produce polycarbonate by the phase interface process.

30

**Example 2**

5 A polycarbonate with phenol end groups, a melt index (MFR) of 3 (measured according to ISO 1133) and a branching agent content of 0.3 mol% isatinbiscresol was produced from the sodium bisphenolate solution obtained in Example 1. This polycarbonate was processed in an extrusion blow moulding plant to produce a water bottle with a volume of 5 gallons. The water bottles were then assessed visually with regard to colour and transmission (see Table 1).

10 **Comparative Example 2**

A polycarbonate with phenol end groups, a melt index (MFR) of 3 (measured according to ISO 1133) and a branching agent content of 0.3 mol% isatinbiscresol was produced from the sodium bisphenolate solution obtained in Comparative  
15 Example 1. This polycarbonate was processed in the same plant and under the same conditions as in Example 2 to produce water bottles with a volume of 5 gallons. The water bottles were then assessed visually with regard to colour and transmission (see Table 1).

20 **Table 1**

	<b>Comparative Example 2</b>	<b>Example 2</b>
Colour	yellower than Example 2	bluer than Comparison
Transmission	lower than Example 2	more transparent than Comparison

**Example 3**

25 A polycarbonate with phenol end groups, a melt index (MFR) of 3 (measured according to ISO 1133) and a branching agent content of 0.3 mol% isatinbiscresol was produced from the sodium bisphenolate solution obtained in Example 1. This polycarbonate was processed in an extrusion plant to produce sheets.

The extrusion plant was equipped with a screw of length 33D and a diameter of 75 mm and with venting. The melt temperature was 260°C. The sheet die was 600 mm wide. Colour specimens (60x40x4mm<sup>3</sup>) were sawn from the sheets obtained and subsequently subjected to colorimetric measurement (Table 2).

### **Comparative Example 3**

A polycarbonate with phenol end groups, a melt index (MFR) of 3 (measured according to ISO 1133) and a branching agent content of 0.3 mol% isatinbiscresol was produced from the sodium bisphenolate solution obtained in Comparative Example 1. This polycarbonate was processed in an extrusion plant to produce sheets. Colour specimens (60x40x4mm<sup>3</sup>) were sawn from the sheets obtained and subsequently subjected to colorimetric measurement (Table 2).

**Table 2**

	<b>Comparative Example 3</b>	<b>Example 3</b>	<b>Δ</b>
<b>260°C</b>			
Yellowness Index	-30.39	-29.80	-0.59
Transmission	65.40	69.16	-3.76

### **Example 4**

A polycarbonate with phenol end groups, a melt index (MFR) of 3 (measured according to ISO 1133) and a branching agent content of 0.3 mol% isatinbiscresol was produced from the sodium bisphenolate solution obtained in Example 1. This polycarbonate was processed in an Arburg 270-210-25 mm injection moulding machine at a melt temperature of between 280 and 340°C (+/- 5°C), a mould temperature of 90°C (+/- 3°C), an injection rate of 40 mm/s and a cycle time of 43 s to



produce sheets (60x40x4mm<sup>3</sup>). The sheets obtained were then subjected to colorimetric measurement (Table 3).

#### **Comparative Example 4**

5

A polycarbonate with phenol end groups, a melt index (MFR) of 3 (measured according to ISO 1133) and a branching agent content of 0.3 mol% isatinbiscresol was produced from the sodium bisphenolate solution obtained in Comparative Example 1. This polycarbonate was processed in an Arburg 270-210-25 mm injection

10 moulding machine under the same processing conditions as in Example 4 to produce sheets (60x40x4mm<sup>3</sup>). The sheets obtained were then subjected to colorimetric measurement (Table 3).

**Table 3**

15

	<b>Comparison Example</b>	<b>Example 4</b>	<b>Δ</b>
<b>280°C</b>			
Yellowness Index	-30.46	-29.95	0.51
Transmission	65.55	69.32	3.77
<b>300°C</b>			
Yellowness Index	-30.45	-30.00	0.45
Transmission	65.46	69.36	3.90
<b>320°C</b>			
Yellowness Index	-30.81	-29.94	0.87
Transmission	65.72	69.41	3.69
<b>340°C</b>			
Yellowness Index	-30.83	-29.92	0.91
Transmission	65.87	69.38	3.51

The Examples show the advantageous properties of the containers according to the invention.

**Claims**

1. Polycarbonate container, wherein the polycarbonate is produced by the phase interface process and the aqueous solution of an alkali salt of a bisphenol used  
5 therein has a content of dissolved oxygen of less than 150 ppb.
2. Container according to claim 1, characterised in that the container is a liquid container.
- 10 3. Container according to claim 1, characterised in that the container is a water bottle.
4. Production of containers according to any one of claims 1 to 3 by injection blow moulding.  
15
5. Production of containers according to any one of claims 1 to 3 by extrusion blow moulding.
- 20 6. Use of containers according to any one of claims 1 to 3 for packaging, storage or transportation of liquids, solids or gases.